

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-026212

(43)Date of publication of application : 27.01.1995

(51)Int.Cl.

C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
B32B 27/00
B32B 27/00
B32B 27/08
B32B 27/20
B32B 27/28
B32B 27/32

(21)Application number : 05-171627

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1993

(72)Inventor : GOTO MASAHIKO
SHIMAOKA JUNICHI

(54) SURFACE PROTECTIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a surface protective film which is transparent, excellent in weatherability, and produced by a simple process.

CONSTITUTION: This surface protective film is produced by successively laminating a polyolefinic resin layer contg. titanium oxide with a mean particle size of 100nm or lower, a layer comprising a polyolefinic resin alone, a layer of a modified block copolymer formed by modifying a block copolymer of an A-B-A type and/or a block copolymer of an A-B type (wherein A is a styrenic polymer block; and B is an olefin polymer block formed by hydrogenating a butadiene polymer block) with an acid, and a self-adhesive layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The polyolefine system resin layer in which the mean particle diameter contained titanium oxide 100nm or less, (b) The block copolymer expressed with the block copolymer and/or general formula A-B which are expressed in (c) general formula A-B-A as a polyolefine system resin independent layer (However, the olefin polymer block which A hydrogenates a styrene system polymer block, and B hydrogenates a butadiene-polymer block, and is acquired is meant.) The surface-protection film characterized by carrying out the laminating of the acid conversion block-copolymer layer which carried out acid conversion, and the (d) binder layer one by one.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention is installed tentatively on front faces, such as a covering paint steel plate, a metal plate, a synthetic-resin board, and a fancy plywood, and about the surface-protection film used for protecting the front face, further, it excels in weatherability at a detail, and it relates to a transparent surface-protection film so that there may be nothing adhesion of dust and with a blemish.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to prevent that front faces, such as a covering paint steel plate, a metal plate, a synthetic-resin board, and a fancy plywood, are damaged at the time of processing and conveyance, or become dirty, the surface-protection film is stuck on these front faces. The surface-protection film must be what can be removed easily, without polluting the front face of various adherends with a binder after use while it has the structure which formed the binder layer in one side of the base-material layer which consists of thermoplastics, paper, etc. and has moderate adhesiveness (tentative installation nature).

[0003] Conventionally, as thermoplastics used for a base-material layer, vinyl chloride resin and polyolefin resin (a polyethylene resin, polypropylene resin, etc.) are known. A covering paint steel plate, a metal plate, etc. are used in many cases as a building-materials use, and they are left in many cases to the outdoors in a construction site for a long period of time, with a surface-protection film stuck. When the ultraviolet-absorption matter is not added by the polyolefin resin which is a base material, polyolefin resin causes a degradation reaction (bridge formation and decomposition) by the ultraviolet rays included in sunlight. A part of light penetrates a base material, and it reaches a binder layer.

[0004] A binder deteriorates by receiving such ultraviolet rays. Although an acrylic binder has a comparatively slow reaction rate, since polyisoprene rubber (IR), isobutylene isoprene rubber (BR), an ethylene vinylacetate copolymer (EVA), natural rubber, a styrene-Butadiene Styrene (following, SBS), a styrene-isoprene-styrene copolymer (following, SIS), etc. have unsaturation double combination in a molecule, they deteriorate earlier than polyethylene and polypropylene. Since the decomposition reaction occurs early rather than crosslinking reaction, apparent molecular weight falls and adhesive strength goes up. A cohesive failure (paste remainder) is produced depending on the case.

[0005] Then, the method of adding organic system ultraviolet ray absorbents, such as a benzotriazol system, a benzophenone system, and a salicylate system, to a binder and a base material is learned. Such an ultraviolet ray absorbent transforms a light energy into heat energy. Moreover, how to add light stabilizers, such as a hindered phenol, to a binder or a base material is also learned. A light stabilizer causes the reaction which inactivates the generated radical. The effect of such an ultraviolet ray absorbent and a light stabilizer falls gradually with the passage of time while a reaction progresses.

[0006] In order to prevent such degradation of a binder, metal salts, such as titanium oxide and a calcium carbonate, are added to a base material, and the method of making a base material opaque is learned so that a binder may not be made to penetrate ultraviolet rays (JP,4-153287,A etc.). It can exfoliate without according to such a method, carrying out a cohesive failure, even if metal salts, such as about 30% of the weight of titanium oxide and a calcium carbonate, are added by the polyolefine of a base material, it becomes opaque and it is left by the binder layer to the outdoors for one month.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is in a state [having stuck the surface-protection film], and a blemish, dirt, etc. of goods may be checked and, in such a case, it is required for a surface-protection film to be transparent as one of the military requirements of a surface-protection film. By the method of adding titanium oxide etc. as mentioned above and making a film opaque, there was a problem that a blemish, dirt, etc. of such goods could not be checked.

[0008] The purpose of this invention cancels such a conventional trouble, is transparent and is to offer the surface-protection film which is excellent in weatherability and can be manufactured by the easy manufacturing process.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The polyolefine system resin layer in which, as for the surface-protection film of this invention, the mean particle diameter contained titanium oxide 100nm or less (a), The block copolymer expressed with the block copolymer and/or general formula A-B which are expressed in general formula A-B-A as a polyolefine system resin independent layer (b) (However, the olefin polymer block which A hydrogenates a styrene system polymer block, and B hydrogenates a butadiene-polymer block, and is acquired is meant.) It is characterized by carrying out the laminating of the acid conversion block-copolymer layer (c) which carried out acid conversion, and the binder layer (d) one by one.

[0010] Hereafter, this invention is explained in full detail.

As a polyolefine system resin used for the polyolefine system resin layer which contained titanium oxide about the polyolefine system resin layer (a), a polyethylene (low density, inside density, high density, straight chain low density) and ethylene-alpha olefin copolymer, an ethylene-ethyl acrylate copolymer, an ethylene vinylacetate copolymer, an ethylene-methyl methacrylate copolymer, an ethylene-n butyl acrylate copolymer, polypropylene (a homopolymer, a random copolymer, block copolymer), etc. are mentioned. Moreover, such mixture can also be used suitably. It is desirable to make polyethylene and polypropylene into a principal component especially.

[0011] As titanium oxide 100nm or less, "MT-500HD" (a tradename, TAYCA CORP. make) and "UF07" (a tradename, tie oxide company make) are mentioned for a mean particle diameter, for example. A mean particle diameter here measures specific surface area, and it calculates by titanium oxide assuming it to be a sphere. Since surface activity will increase and it will become the catalyst of oxidation reaction if 100nm or less of mean particle diameters is set especially to 50nm or less, coupling agent is needed. Although the lauric acid, the silica, the alumina, the zirconia, etc. are known as coupling agent, weatherability improves by using an alumina and a zirconia together also especially in this. The rutile form of the crystal structure is desirable. Since the light will be covered if a mean particle diameter exceeds 100nm, it will become opaque. Although the concentration of titanium oxide changes with the thickness of a film, in order not to penetrate ultraviolet rays to a binder, 0.25 % of the weight or more is required of 100 micrometers 0.5% of the weight or more at 50 micrometers in thickness. In order to be transparent, 2.5 or less % of the weight is required of 100 micrometers 5 or less % of the weight at 50 micrometers in thickness.

[0012] Stabilizers, such as an antioxidant, may be added if needed, for example, "IRUGANOKUSU 1010" (a tradename, product made from Ciba-Geigy) is effective to heat deterioration. Furthermore, while having moderate adhesiveness (tentative installation nature), in order to fully secure the property of the surface-protection film that it must be able to remove easily, without polluting the front face of various adherends with a binder after use, it is desirable to add the matter which suppresses adhesion sthenia. As an example, the polyethyleneimine into which the high-class alkyl group was introduced is mentioned.

[0013] Generally kneading it by high concentration rather than desired concentration for example beforehand, although especially the mixed method of a polyolefine system resin and titanium oxide is not limited, adding a polyolefine system resin to this, and adjusting to predetermined concentration is performed.

[0014] For example, in carrying out concentration of titanium oxide to 1% of the weight finally, the masterbatch whose titanium oxide concentration is 10 % of the weight is produced, and it adjusts to 1% of the weight of a request by kneading a polyolefine system resin to this masterbatch.

[0015] The polyolefine system resin used for the polyolefine system resin layer which contained the above-mentioned titanium oxide as a polyolefine system resin about the polyolefine system resin independent layer (b) can be used.

[0016] The acid conversion block copolymer used by this invention about an acid conversion block-copolymer layer (c) adds unsaturation dicarboxylic acids, such as a maleic acid, a fumaric acid, or a maleic anhydride, or the derivative of those to the block copolymer (henceforth "SEBS") expressed with the block copolymer and/or general formula A-B which are expressed with general formula A-B-A. It is obtained by carrying out the graft reaction of SEBS, an unsaturation dicarboxylic acid, or its derivative in the melting mixture conditions that a radical is not substantially generated in an extruder etc. As styrene system polymer block A in SEBS used for the acid conversion SEBS, that whose average molecular weight is 4000 to about 115000 is desirable, and about 8000 to 60000 thing is more more desirable still. The glass transition temperature has a desirable thing 20 degrees C or more. Moreover, as olefin polymer block B which hydrogenates a butadiene-polymer block and is acquired, that whose average molecular weight is 20000 to

about 450000 is desirable, and about further 50000 to 300000 thing is more desirable. The glass transition temperature has a desirable thing -20 degrees C or less. The desirable weight ratios of the above-mentioned A component and B component are $A/B=5/95$ - $30/70$ preferably to $A/B=2/98$ - $50/50$, and a pan. The weight ratios of a general formula A-B-A block copolymer and a general formula A-B block copolymer are A-B-A/A-B= $100/0$ - $50/50$ preferably [it is desirable and] to A-B-A/A-B= $100/0$ - $20/80$, and a pan.

[0017] About a binder layer (d), although what is generally used can be used for a binder, especially its EVA, SIS, SBS, SEBS, bitter taste phosphoric ester copolymer, etc. that are used abundantly as a binder for surface-protection films are desirable.

[0018] Although especially the method of manufacturing the surface-protection film of this invention is not limited, as for the polyolefine system resin (layer a) polyolefine system resin independent layer (b) containing titanium oxide, and an acid conversion block-copolymer layer (c), fabricating by the co-extruding method is desirable. Moreover, when usually making into the principal component of a binder material which can carry out extrusion molding, it is desirable to manufacture a surface-protection film with a coextrusion process in one. The coextrusion process is advantageous in that a process is easy, the intensity between layers being obtained, etc.

[0019] In the surface-protection film of this invention, the thickness of the polyolefine system resin (layer a) polyolefine system resin independent layer (b) containing titanium oxide and an acid conversion block-copolymer layer (c) has desirable 30-100 micrometers. Moreover, the thickness of a binder layer (d) has desirable 5-20 micrometers.

[0020] The number of fish eyes is in the quality of a surface-protection film. The cause of a fish eye has the non-melt of a raw material resin, gel, a degradation object (a scorch, carbide), etc. other than the "foreign matter" containing in the middle of a manufacturing process, and "dust." In using the mixture which mixed a polyolefine system resin and titanium oxide as a raw material like this invention, poor kneading, secondary condensation of an inorganic substance, etc. cause a fish eye. Therefore, in using mixture as a raw material like this invention, the incidence rate of a fish eye becomes high. In the case of a surface-protection film, while the surface-protection film had been stuck on the adherend, more than one may be accumulated on the stage, and it is 500 t/m². This thing has the above load for a long time. In such a case, if a fish eye exists in a surface-protection film, ***** will remain in an adherend. In order to prevent generating of such ***** , you may use a polyolefine system resin surface layer further as a surface-protection layer on the polyolefine system resin layer (a) containing titanium oxide. By preparing such a polyolefine system resin surface layer, the incidence rate of a fish eye can be decreased, and ***** cannot remain in an adherend easily and can become it. It is desirable to be able to use the same material as a polyolefine system resin independent layer (b) as such a polyolefin resin surface layer, and to fabricate by the co-extruding method like a polyolefine system resin independent layer (b).

[0021]

[Function] In the surface-protection film of this invention, the polyolefine system resin layer (a) containing titanium oxide is prepared in the outside of a binder. The polyolefine system resin layer (a) containing this titanium oxide scatters the irradiated ultraviolet rays, and prevents ultraviolet rays from advancing into a binder layer (d). For this reason, degradation in a binder layer (d) can be prevented and the cohesive failure (paste remainder) by the rise of adhesive strength etc. can be prevented.

[0022] moreover -- although the polyolefine system resin independent layer (b) is prepared in the bottom of the polyolefine system resin layer (a) containing titanium oxide in this invention Ultraviolet rays are scattered about by the polyolefine system resin layer (a) containing titanium oxide, the incidence of ultraviolet rays is barred, and this polyolefine system resin independent layer (b) can show the film physical properties which a degradation reaction did not occur but were stabilized for a long time.

[0023] In the surface-protection film of this invention, the acid conversion block-copolymer layer (c) is further prepared between the polyolefine system resin independent layer (b) and the binder layer (d). This acid conversion block-copolymer layer (c) raises the intensity between layers between a polyolefine system resin independent layer (b) and a binder layer (d). That is, when binders were EVA, SIS, SBS, an acrylic-ester copolymer, etc., the intensity between layers with polyethylene or polypropylene was not enough, the corona treatment etc. was conventionally given to the polyolefine film, the polar group was prepared in the front face, and methods, such as raising the intensity between layers with a binder, were used. Since the intensity

between layers with a polyolefine is high and polarity is high, an acid conversion block-copolymer layer (c) works as the so-called support agent, and raises the intensity between layers between a polyolefine system resin independent layer (b) and a binder layer (d) as a result.

[0024]

[Example] Although an example and the example of comparison are given to below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited to these examples.

[0025] [The charge of a compounding agent]

- Polyolefine system resin : low density polyethylene (tradename "MIRASON 12" density =0.927g/cm³, MI=3.0, Mitsui petrochemical company make)

- titanium oxide: -- a tradename "MT-500HD", about 30nm of mean particle diameters, alumina zirconia processing, and - acid conversion by TAYCA CORP. -- a - binder [by block-copolymer:tradename "tough tech M1943" Asahi Chemical Industry Co., Ltd.]:acrylic-ester copolymer (butyl acrylate / ethyl acrylate / acrylic-acid =89/10/1, 93% of gel molar fractions)

As a polyolefine system resin layer (a) containing example 1 titanium oxide, mixture (low-density-polyethylene "MIRASON 12" 95 % of the weight and titanium oxide "MT-500HD" 5 % of the weight) was used. Preliminary kneading was carried out with the biaxial extruder, and this mixture produced the masterbatch of 10 % of the weight of titanium oxide contents, fed this masterbatch and polyethylene into 1 shaft extruder, and supplied them to metal mold.

[0026] In this example, the polyolefine system resin surface layer was further formed in the outside of the polyolefine system resin layer (a) containing titanium oxide. For the thickness of 10 micrometers and a polyolefine system resin independent layer (b), the thickness of the polyolefine system resin layer (a) in which the thickness of a polyolefine system resin surface layer contained 20 micrometers and titanium oxide is [the thickness of 20 micrometers and an acid conversion block-copolymer layer (c)] the co-extruding method so that it may be set to 5 micrometers. The laminating was carried out, the laminating was carried out so that the thickness of a binder layer (d) might be further set to 10 micrometers, and the surface-protection film according to this invention was produced.

[0027] About the obtained surface-protection film, SP adhesion and after [a weathering test] SP adhesion were measured, and it observed about the desquamative state in that case. The result is shown in Table 1. In addition, the measuring method is as follows.

- SP adhesion; JIS It was based on Z0237-8.

- After [a weathering test] SP adhesion : stick on SP board and it is JIS. Adhesion was measured after performing a weathering test by the method based on A1415. In addition, it carried out on the black panel temperature of 63*3 degrees C, and the conditions for 18 minutes in rainfall cycle 120 minutes, using a sunshine super long life Weather-O-meter WEL-SUN-TC type (SUGA testing-machine company make) as a testing machine.

- Desquamative state; the state when measuring SP adhesion after a weathering test was observed, and although the binder remained in SP board, it observed how it was.

[0028] In example of comparison 1 example 1, the surface-protection film was produced with the composition except the surface layer, the polyolefine system resin layer (a) containing titanium oxide, and the acid conversion block-copolymer layer (c). In addition, the thickness of 50 micrometers and a binder layer (d) could be [the thickness of a polyolefine system resin independent layer (b)] 10 micrometers. SP adhesion etc. was measured like the example 1 and the result was shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

	S P 粘着力	耐候性試験後粘着力		剝離状態
	23°C×30分	1 0 0 時間	5 0 0 時間	5 0 0 時間
実施例 1	1 2 0	1 4 0	1 4 0	糊残りせず
比較例 1	1 2 0	1 6 0	2 0 0	糊残りする

[0030] In addition, in Table 1, the unit of adhesive strength is g/25mm. Adhesive strength was stable after the weathering test, and after [a weathering test] adhesive strength increased with the surface-protection film of the example of comparison to not carrying out the paste remainder but exfoliating, and the surface-protection film of the example according to this invention produced the paste remainder so that clearly from Table 1. Moreover, as a result of observing a fish eye visually about the surface-protection film of an example, the number of counts 0.5mm or more was under one-piece [/m] ².

[0031]

[Effect of the Invention] If this invention is followed, the polyolefine system resin layer (a) in which the mean particle diameter contained titanium oxide 100nm or less is prepared, by the polyolefine system resin layer (a) containing this titanium oxide, the irradiated ultraviolet rays will be scattered about and the incidence of the ultraviolet rays to a binder layer (d) will be prevented. For this reason, it can consider as the surface-protection film excellent in weatherability, without preventing the degradation reaction in a binder layer (d), and adhesive strength changing.

[0032] Moreover, with the surface-protection film of this invention, the acid conversion block-copolymer layer (c) is prepared between the polyolefine system resin independent layer (b) and the binder layer (d), and the intensity between layers of a polyolefine system resin independent layer (b) and a binder layer (d) is raised from this acid conversion block-copolymer layer (c). For this reason, it can exfoliate, without carrying out a cohesive failure (paste remainder).

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07026212 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 01 . 95**

(51) Int. Cl

C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
B32B 27/00
B32B 27/00
B32B 27/08
B32B 27/20
B32B 27/28
B32B 27/32

(21) Application number: **05171627**

(22) Date of filing: **12 . 07 . 93**

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **GOTO MASAHIKO**
SHIMAOKA JUNICHI

(54) **SURFACE PROTECTIVE FILM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a surface protective film which is transparent, excellent in weatherability, and produced by a simple process.

CONSTITUTION: This surface protective film is produced by successively laminating a polyolefinic resin layer contg. titanium oxide with a mean particle size of 100nm

or lower, a layer comprising a polyolefinic resin alone, a layer of a modified block copolymer formed by modifying a block copolymer of an A-B-A type and/or a block copolymer of an A-B type (wherein A is a styrenic polymer block; and B is an olefin polymer block formed by hydrogenating a butadiene polymer block) with an acid, and a self-adhesive layer.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-26212

(43) 公開日 平成7年(1995) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J H U J H R J J A J L F			
B 3 2 B 27/00		M 8413-4F		
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平5-171627	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成5年(1993) 7月12日	(72) 発明者	五藤 昌彦 京都府京都市南区吉祥院八反田町8
		(72) 発明者	島岡 淳一 奈良県橿原市十市町772

(54) 【発明の名称】 表面保護フィルム

(57) 【要約】

【目的】 透明で耐候性に優れ、簡単な工程で製造することのできる表面保護フィルムを得る。

【構成】 平均粒径が100nm以下の酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層(a)と、ポリオレフィン系樹脂単独層(b)と、一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体及び/または一般式A-Bで表されるブロック共重合体(但し、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロックを水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックを意味する)を酸変成した酸変成ブロック共重合体層(c)と、粘着剤層(d)とを順次積層したことを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 平均粒径が 100nm 以下の酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層と、

(b) ポリオレフィン系樹脂単独層と、

(c) 一般式 A-B-A で表されるブロック共重合体及び／または一般式 A-B で表されるブロック共重合体

(但し、A はスチレン系重合体ブロック、B はブタジエン重合体ブロックを水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックを意味する。) を酸変成した酸変成ブロック共重合体層と、

(d) 粘着剤層とを順次積層したことを特徴とする表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、被覆塗装鋼板、金属板、合成樹脂板、化粧合板等の表面に仮着し、塵の付着や傷付きがないように、その表面を保護するのに使用する表面保護フィルムに関するものであり、さらに詳細には、耐候性に優れかつ透明な表面保護フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】被覆塗装鋼板、金属板、合成樹脂板、化粧合板等の表面が、加工時及び搬送時に傷つけられたり汚れたりするのを防止するため、これらの表面に表面保護フィルムを貼り付けている。表面保護フィルムは、熱可塑性樹脂や紙等からなる基材層の片面に、粘着剤層を形成した構造を有しており、適度の粘着性（仮着性）を有するとともに、使用後に各種被着体の表面を粘着剤で汚染することなく容易に剥がすことができるものでなければならない。

【0003】従来より、基材層に用いる熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂（ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等）が知られている。被覆塗装鋼板及び金属板等は建材用途として使用されることが多く、施工現場では表面保護フィルムを貼り付けたまま屋外に長期間放置されることが多い。基材であるポリオレフィン樹脂に紫外線吸収物質が添加されていない場合には、太陽光に含まれている紫外線によってポリオレフィン樹脂が劣化反応（架橋と分解）を起こす。光の一部は、基材を透過して粘着剤層に到達する。

【0004】粘着剤は、このような紫外線を受けることにより劣化する。アクリル粘着剤は、比較的反応速度が遅いが、イソプレンゴム（IR）、ブチルゴム（BR）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、天然ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体（以下、SBS）、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体（以下、SIS）等は、分子内に不飽和 2 重結合を有するので、ポリエチレンやポリプロピレンよりも早く劣化する。架橋反応よりも分解反応の方が早く起こるので、見かけの分子量が低下し、接着力が上昇する。場合

によっては、凝集破壊（糊残り）を生じる。

【0005】そこで、粘着剤及び基材に、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系等の有機系紫外線吸収剤を添加する方法が知られている。このような紫外線吸収剤は、光エネルギーを熱エネルギーに変換する。また粘着剤や基材にヒンダードフェノール等の光安定剤を添加する方法も知られている。光安定剤は、発生したラジカルを不活性化する反応を起こすものである。このような紫外線吸収剤及び光安定剤の効果は、反応が進むとともに、すなわち時間の経過とともに徐々に低下するものである。

【0006】粘着剤のこのような劣化を防止するため、粘着剤に紫外線を透過させないように、基材に酸化チタン、炭酸カルシウム等の金属塩類を添加し、基材を不透明にする方法が知られている（特開平 4-153287 号公報等）。このような方法によれば、基材のポリオレフィンに約 30 重量%の酸化チタン、炭酸カルシウム等の金属塩類が添加されて不透明になり、粘着剤層が 1 ヶ月間屋外に放置されても凝集破壊することなく、剥離できる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、表面保護フィルムを貼り付けたままの状態、物品の傷や汚れ等を確認する場合があります、このような場合に表面保護フィルムの要求性能の 1 つとして表面保護フィルムが透明であることが必要である。上述のように酸化チタン等を添加しフィルムを不透明にする方法では、このような物品の傷や汚れ等を確認することができないという問題があった。

【0008】本発明の目的は、このような従来の問題点を解消し、透明で耐候性に優れ、かつ簡単な製造工程で製造することのできる表面保護フィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の表面保護フィルムは、平均粒径が 100nm 以下の酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）と、ポリオレフィン系樹脂単独層（b）と、一般式 A-B-A で表されるブロック共重合体及び／または一般式 A-B で表されるブロック共重合体（但し、A はスチレン系重合体ブロック、B はブタジエン重合体ブロックを水素添加して得られるオレフィン重合体ブロックを意味する。）を酸変成した酸変成ブロック共重合体層（c）と、粘着剤層（d）とを順次積層したことを特徴としている。

【0010】以下、本発明について詳述する。

ポリオレフィン系樹脂層（a）について

酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層に用いられるポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン（低密度、中密度、高密度、直鎖低密度）、エチレン-αオレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重

合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-nブチルアクリレート共重合体、ポリプロピレン（ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー）等が挙げられる。また、これらの混合物も好適に使用できる。特に、ポリエチレン、ポリプロピレンを主成分とすることが好ましい。

【0011】平均粒径が100nm以下の酸化チタンとしては、例えば「MT-500HD」（商品名、テイカ社製）、「UF07」（商品名、タイオキサイド社製）が挙げられる。ここでいう平均粒径とは比表面積を測定し、酸化チタンが球であると仮定して計算したものである。平均粒径が100nm以下、特に50nm以下になると表面活性が増加して酸化反応の触媒となったりするので表面処理剤が必要になる。表面処理剤としてラウリン酸、シリカ、アルミナ、ジルコニア等が知られているが、この中でも特にアルミナとジルコニアを併用することで耐候性は向上する。結晶構造はルチル形が好ましい。平均粒径が100nmを超えると可視光を遮蔽してしまうので不透明になってしまう。酸化チタンの濃度はフィルムの厚さによって変わるが、粘着剤へ紫外線を透過しないためには、厚さ50μmで0.5重量%以上、100μmで0.25重量%以上が必要である。透明であるためには厚さ50μmで5重量%以下、100μmで2.5重量%以下が必要である。

【0012】必要に応じて酸化防止剤等の安定剤を添加してもよく、例えば「イルガノクス1010」（商品名、チバガイギー社製）が熱劣化に対して効果がある。さらに、適度の粘着性（仮着性）を有するとともに、使用後に、各種被着体の表面を粘着剤で汚染することなく容易に剥すことができなければならないという表面保護フィルムの特性を充分に確保するためには、接着充進を抑える物質を添加することが好ましい。一例として、高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミンが挙げられる。

【0013】ポリオレフィン系樹脂と酸化チタンとの混合方法は、特に限定されるものではないが、例えば、予め所望の濃度よりも高濃度で混練しておき、これにポリオレフィン系樹脂を加えて所定の濃度に調整することが一般的に行われる。

【0014】例えば、最終的に酸化チタンの濃度を1重量%にする場合には、酸化チタン濃度が10重量%のマスターバッチを作製し、このマスターバッチにポリオレフィン系樹脂を混練することにより所望の1重量%に調整する。

【0015】ポリオレフィン系樹脂単独層（b）について

ポリオレフィン系樹脂としては、上記の酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層に用いられるポリオレフィン系樹脂を用いることができる。

【0016】酸変成ブロック共重合体層（c）について
本発明で用いられる酸変成ブロック共重合体は、一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体及び／または一般式A-Bで表されるブロック共重合体（以下、「SEBS」という）に、マレイン酸、フマル酸、または無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を付加したものである。SEBSと不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を押出機等において実質的にラジカルを発生しないような溶融混合条件においてグラフト反応することにより得られる。酸変成SEBSに用いられるSEBS中のスチレン系重合体ブロックAとしては、平均分子量が4000～115000程度のものが好ましく、さらには、8000～60000程度のものがより好ましい。そのガラス転移温度は20℃以上のものが好ましい。また、ブタジエン重合体ブロックBとしては、平均分子量が20000～450000程度のものが好ましく、さらには50000～300000程度のものがより好ましい。そのガラス転移温度は-20℃以下のものが好ましい。上記A成分とB成分との好ましい重量比はA/B=2/98～50/50、さらに好ましくはA/B=5/95～30/70である。一般式A-B-Aブロック共重合体と一般式A-Bブロック共重合体の重量比は好ましくはA-B-A/A-B=100/0～20/80、さらに好ましくはA-B-A/A-B=100/0～50/50である。

【0017】粘着剤層（d）について
粘着剤は、一般的に用いられるものを用いることができるが、表面保護フィルム用の粘着剤として多用されている、EVA、SIS、SBS、SEBS、アクリン酸エステル共重合体等が特に好ましい。

【0018】本発明の表面保護フィルムを製造する方法は、特に限定されるものではないが、酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）、ポリオレフィン系樹脂単独層（b）、及び酸変成ブロック共重合体層

（c）は、共押出法により成形することが好ましい。また、通常、押出成形できる材料を粘着剤の主成分とする場合には、表面保護フィルムを一体的に共押出成形法により製造することが好ましい。共押出成形法は、工程が簡単なこと、層間強度が得られること等において有利である。

【0019】本発明の表面保護フィルムにおいて、酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）、ポリオレフィン系樹脂単独層（b）、及び酸変成ブロック共重合体層（c）の厚みは、30～100μmが好ましい。また粘着剤層（d）の厚みは5～20μmが好ましい。

【0020】表面保護フィルムの品質に、フィッシュアイの数がある。フィッシュアイの原因は、製造工程の途中で入る“異物”及び“ゴミ”の他に、原料樹脂の未溶

融物、ゲル、劣化物（コゲ、炭化物）等がある。本発明のように、ポリオレフィン系樹脂と酸化チタンとを混合した混合物を原料として用いる場合には、混練不良や無機物の2次凝集等もフィッシュアイの原因となる。従って、本発明のように混合物を原料として用いる場合には、フィッシュアイの発生率が高くなる。表面保護フィルムの場合、被着材に表面保護フィルムが貼り付けられたまま複数段に積み重ねられる場合があり、500 t/m²以上の加重が長時間かかることがある。このような場合に、表面保護フィルムにフィッシュアイが存在すると、被着材に打欠痕が残る。このような打欠痕の発生を防止するため、酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）の上に、表面保護層として、さらにポリオレフィン系樹脂表面層を設けることにより、フィッシュアイの発生率を減少させることができ、被着材に打欠痕が残りにくくなるようにすることができる。このようなポリオレフィン系樹脂表面層としては、ポリオレフィン系樹脂単独層（b）と同様の材料を用いることができ、ポリオレフィン系樹脂単独層（b）と同様に共押出法により成形することが好ましい。

【0021】

【作用】本発明の表面保護フィルムにおいては、粘着剤の外側に酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）が設けられている。この酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）は、照射された紫外線を散乱させ、粘着剤層（d）に紫外線が進入するのを妨げる。このため、粘着剤層（d）における劣化を防止することができ、接着力の上昇による凝集破壊（糊残り）等を防止することができる。

【0022】また、本発明においては、酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）の下に、ポリオレフィン系樹脂単独層（b）が設けられているが、このポリオレフィン系樹脂単独層（b）も、酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）により紫外線が散乱され、紫外線の入射が妨げられ、劣化反応が起らず長時間安定したフィルム物性を示すことができる。

【0023】本発明の表面保護フィルムにおいては、さらに、ポリオレフィン系樹脂単独層（b）と、粘着剤層（d）の間に、酸変成ブロック共重合体層（c）が設けられている。この酸変成ブロック共重合体層（c）は、ポリオレフィン系樹脂単独層（b）と粘着剤層（d）との間の層間強度を高める。すなわち、粘着剤がEVA、SIS、SBS、アクリル酸エステル共重合体等である場合には、ポリエチレンやポリプロピレンとの層間強度が充分でなく、従来は、ポリオレフィンフィルムにコロナ処理等を施してその表面に極性基を設け、粘着剤との層間強度を高める等の方法が用いられていた。酸変成ブロック共重合体層（c）は、ポリオレフィンとの層間強度が高く、極性が高いので、いわゆるアンカー剤として

働き、結果としてポリオレフィン系樹脂単独層（b）と粘着剤層（d）との間の層間強度を高める。

【0024】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】〔配合材料〕

- ・ポリオレフィン系樹脂：低密度ポリエチレン（商品名「ミラソン12」密度＝0.927 g/cm³、MI＝3.0、三井石油化学社製）
- ・酸化チタン：商品名「MT-500HD」、平均粒径約30 nm、アルミナ・ジルコニア処理、テイカ社製
- ・酸変成ブロック共重合体：商品名「タフテックM1943」、旭化成社製
- ・粘着剤：アクリル酸エステル共重合体（ブチルアクリレート／エチルアクリレート／アクリル酸＝89／10／1、ゲル分率93%）

実施例1

酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）としては、低密度ポリエチレン「ミラソン12」95重量%と、酸化チタン「MT-500HD」5重量%の混合物を用いた。この混合は、2軸押出機で予備混練して、酸化チタン含有量10重量%のマスターバッチを作製し、このマスターバッチとポリエチレンとを1軸押出機に投入して金型に供給した。

【0026】この実施例では、酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）の外側に、さらにポリオレフィン系樹脂表面層を形成した。ポリオレフィン系樹脂表面層の厚みが20 μm、酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層（a）の厚みが10 μm、ポリオレフィン系樹脂単独層（b）の厚みが20 μm、酸変成ブロック共重合体層（c）の厚みが5 μmとなるように共押出法により積層し、さらに粘着剤層（d）の厚みが10 μmとなるように積層して、本発明に従う表面保護フィルムを作製した。

【0027】得られた表面保護フィルムについて、SP粘着力、耐候性試験後SP粘着力を測定し、その際の剥離状態について観察した。その結果を表1に示す。なお、測定方法は以下の通りである。

- ・SP粘着力：JIS Z0237-8に準拠した。
- ・耐候性試験後SP粘着力：SP板に貼り付けて、JIS A1415に準拠した方法で耐候性試験を行った後、粘着力を測定した。なお、試験機としては、サンシャインスーパーロングライフウエザロメーターWELLSUN-TC型（スガ試験機社製）を用い、ブラックパネル温度63±3℃、降雨サイクル120分中18分の条件で行った。
- ・剥離状態：耐候試験後にSP粘着力を測定した時の状態を観察し、粘着剤がSP板に残るかどうかを観察した。

【0028】比較例1

実施例1において、表面層、酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層(a)及び酸変成ブロック共重合体層(c)を除いた構成で、表面保護フィルムを作製した。なお、ポリオレフィン系樹脂単独層(b)の厚みが*

*50 μ m、粘着剤層(d)の厚みが10 μ mとした。実施例1と同様にしてSP粘着力等を測定し、その結果を表1に示した。

【0029】

【表1】

	SP粘着力	耐候性試験後粘着力		剥離状態
	23℃×30分	100時間	500時間	500時間
実施例1	120	140	140	糊残りせず
比較例1	120	160	200	糊残りする

【0030】なお、表1において粘着力の単位は、g/25mmである。表1から明らかなように、本発明に従う実施例の表面保護フィルムは、耐候性試験後においても粘着力が安定しており、糊残りせず剥離するのに対して、比較例の表面保護フィルムでは、耐候性試験後粘着力が増加し、また糊残りを生じた。また、実施例の表面保護フィルムについて、フィッシュアイを目視で観察した結果、0.5mm以上のカウント数は1個/m²未満であった。

【0031】

【発明の効果】本発明に従えば、平均粒径が100nm以下の酸化チタンを含有したポリオレフィン系樹脂層(a)が設けられ、この酸化チタンを含有したポリオレ※

※フィン系樹脂層(a)により、照射された紫外線が散乱され、粘着剤層(d)への紫外線の入射が防止される。このため、粘着剤層(d)における劣化反応が防止され、粘着力が変化することなく、耐候性に優れた表面保護フィルムとすることができる。

【0032】また、本発明の表面保護フィルムでは、ポリオレフィン系樹脂単独層(b)と粘着剤層(d)の間に酸変成ブロック共重合体層(c)が設けられており、この酸変成ブロック共重合体層(c)よりポリオレフィン系樹脂単独層(b)と粘着剤層(d)との層間強度が高められている。このため、凝集破壊(糊残り)することなく剥離することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B32B 27/00
27/08
27/20
27/28
27/32

識別記号

104

庁内整理番号

8413-4F
8413-4F
A 8413-4F
8413-4F
Z 8115-4F

FI

技術表示箇所